

ПЕТРИЕВ ИЛЬЯ СЕРГЕЕВИЧ

**СТРУКТУРА И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ
ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНОК**

01.04.15 – физика и технология наноструктур,
атомная и молекулярная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре радиофизики и нанотехнологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор биологических наук, кандидат физико-математических наук, профессор
Барышев Михаил Геннадьевич

Официальные оппоненты: Коноплев Борис Георгиевич,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО Южный Федеральный
Университет, Институт нанотехнологий,
электроники и приборостроения (г. Таганрог),
профессор

Созаев Виктор Адыгеевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский
горно-металлургический институт
(государственный технологический
университет)» (г. Владикавказ),
заведующий кафедрой физики

Ведущая организация: ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН) (г. Москва)

Защита диссертации состоится «21» декабря 2016 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.076.11 созданного на базе ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Квашин Вадим Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Актуальной задачей развития альтернативной энергетики является разработка кислородно-водородного топливного элемента (ТЭ), работающего при низких (20-100 °С) температурах. Основой большинства используемых материалов для создания водородного электрода ТЭ являются палладий и его сплавы, которые применяют для получения мембран, способных пропускать газообразный водород. Использование чистого палладия ограничено существованием при температуре ниже 300 °С и давлении 2 МПа α и β -гидридных фаз, взаимные превращения которых приводят к разрушению диффузионных мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода. Наиболее хорошо изученными материалами для водородопроницаемой мембраны являются сплавы палладия с серебром, в которых проницаемость водорода достигает максимума при содержании серебра 15-25 %. Эти сплавы имеют высокую проницаемость водорода, механически устойчивы, что позволяет изготавливать тонкие пленки (до 1 мкм).

В данной работе для создания водородного электрода топливного элемента, работающего при низких (20-100 °С) температурах, рассмотрено применение цельнометаллических палладий содержащих материалов.

Также известно, что при 25°С равновесное давление D_2 над Pd в 6 раз выше, чем для H_2 , поэтому при абсорбции водорода в палладии происходит обогащение газовой фазы дейтерием, которое с ростом температуры уменьшается. Поэтому эти материалы являются перспективным материалом для разделения изотопов водорода.

Целью работы было получение устойчивых к длительному использованию палладий содержащих пленок, способных пропускать водород при низких температурах.

Поставленная цель достигалась в результате решения следующих задач:

1. Разработка способа магнетронного напыления металлических пленок.
2. Разработка способов модификации поверхности палладий содержащих мембран путем формирования на их поверхности высокодисперсного слоя палладиевого переносчика водорода.
3. Получение из палладия и серебра мембран, способных пропускать водород при температуре 20-90 °С и обладающих малой склонностью к дилатации.
4. Определение кинетических характеристик и механизма процесса транспорта водорода через пленки сплава Pd-23 % Ag при температуре 20-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа.

Научная новизна:

1. Впервые разработана составная мишень для магнетронного напыления тонких пленок с использованием чистых компонентов напыляемых металлов – пластинок серебра и палладия с различным соотношением их площадей и с ее помощью созданы образцы мембран гладких палладий-серебряных пленок.
2. Разработан новый способ нанесения на поверхность палладия адгезионнопрочного, стабильного, каталитически активного покрытия, обеспечивающего ускорение хемосорбционных процессов на поверхности палладиевой мембраны, приводящих к интенсификации транспорта водорода через мембрану при температуре 20-90 °С.
3. Предложен новый способ интенсификации транспорта водорода через палладий-серебряные мембраны, работающие при температуре 20-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа и пропускающие водород в SLR (surface limited regime) режиме, посредством нанесения слоя из частиц палладия нанометрового размера.

4. Впервые получены образцы палладий-серебряных мембран, обладающие плотностью потока водорода до $3,36 \cdot 10^{-1}$ моль/(с*м²) при температуре 20-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа.

Достоверность и обоснованность. Результаты диссертационной работы, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на согласованности экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами, а также анализе литературных данных в изучаемой и смежных областях исследований. Основные результаты работы обсуждались на лабораторных семинарах, опубликованы в рецензируемых журналах, защищены патентами и представлялись на российских и международных конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Состав пленок, получаемых способом магнетронного напыления металлов с различным соотношением площадей пластинок напыляемых компонентов, находится в корреляционной зависимости от состава мишени.
2. Плотность потока водорода линейно зависит от избыточного давления водорода на входной стороне палладий-серебряной мембраны с модифицированной поверхностью.
3. Газодиффузионная мембрана из палладия и серебра, обладает высокой (до $3,36 \cdot 10^{-1}$ моль/(с*м²)) проницаемостью по водороду при температуре 20-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа, малой склонностью к дилатации.
4. Значения кинетических характеристик процесса водородопроницаемости, указывают на то, что хемосорбция является лимитирующей стадией процесса транспорта водорода через полученную нами мембрану.

Практическая ценность работы. Разработанный способ активации палладиевых мембран позволяет более чем на порядок увеличить скорость переноса водорода при рабочей температуре 20-90 °С. Активированные наноструктурированным слоем палладиевого переносчика палладиевые

мембраны могут быть использованы в топливных элементах с водородным анодом, в процессах выделения водорода из газовых водородосодержащих смесей, в процессах получения сверхчистого водорода в мембранных гетерогенно-каталитических реакторах, а так же в процессах разделения изотопов водорода, в том числе в установках по получению воды с пониженным содержанием дейтерия.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных и российских конференциях: XVII Международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие: физико-математические и технические науки», Москва (2015); XXX Международная научно-практическая конференция «Естественные и математические науки в современном мире», Новосибирск (2015); X Международная научно-практическая конференция «Научное пространство Европы», Варшава (2014); Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий», Краснодар (2015); Пятый Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP & PT), г. Нальчик – г. Грозный – г. Ростов-на-Дону - п. Южный (2015). Получены следующие награды: X Международный салон изобретений и новых технологий "Новое время", форум "Крым Hi-Tech 2014" г.Севастополь, серебряная медаль, 2014; Международный фестиваль инноваций, знаний и изобретательства "Tesla Fest-2014", г. Нови-Сад, Сербия, золотая медаль, 2014, Grand Prix "Europe France Inventeurs", г.Тур, Франция, золотая медаль, 2015; Международная выставка изобретений «Egypt Event», г. Каир, Египет, золотая медаль, 2016.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 14 научных трудах. Число публикаций в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, составляет 4, а так же 4 патента на изобретение РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка публикаций. Содержит 117 страниц текста, включая 26 рисунков, 16 таблиц и списка цитируемой литературы из 161 наименования.

Личный вклад автора. Приведенные в диссертационной работе основные результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Цели и задачи были сформулированы совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

Исследование выполнено в рамках Программы Стратегического развития КубГУ, проект № 12/5 с-1.2, Программы развития деятельности студенческих объединений КубГУ, проект № 2.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы, описаны научная новизна, научная и практическая ценность, основные защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

В первой главе приведен обзор и анализ литературных данных по теме диссертации. *Первая часть главы* посвящена описанию свойств различных типов мембран, используемых для получения водорода методом газоразделения, а также процессу переноса водорода через мембрану в системе $H_2(p_1)|Pd|H_2(p_2)$. *Вторая часть главы* посвящена механизму хемосорбции водорода с металлами, преодолению потенциальных энергетических барьеров, закону Сивертса и поведению хемосорбированного атома в решетке металла. *Третья часть главы* посвящена рассмотрению различных механизмов диффузии водорода в решетке металла и определению коэффициентов диффузии. Квантовые механизмы переноса межузельных атомов рассматриваются в рамках моделей зонного движения и некогерентного туннелирования поляронов малого размера. Механизмы прыжкового переноса водорода рассматриваются в рамках классической теории абсолютных скоростей реакций, модифицированной учетом дискретности энергетических уровней атома водорода. *В четвертой части главы* приводится рассмотрение свойств палладий содержащих водородопроницаемых мембран. Основными характеристиками палладиевых мембран для выделения водорода из газовых смесей являются скорость проникновения водорода через мембрану, ее

прочность и стойкость при эксплуатации. Показано изменение основных свойств палладиевых мембран при добавлении различных легирующих добавок. *В пятой части главы* обосновывается выбор палладий-серебряных сплавов, в качестве материала для производства водородопроницаемых плотных металлических мембран. А также предложено техническое решение, состоящее в применении в топливном элементе газодиффузионного электрода из сплава палладия с серебром, обладающего хорошей проницаемостью по водороду, малой склонностью к дилатации, хорошими механическими свойствами. *В шестой части главы* проводится анализ методов модифицирования поверхности водородопроницаемых мембран и методов получения тонких пленок из металлических сплавов. Раскрываются преимущества, на основе которых предпочтение было отдано методу МРС. *Седьмая часть главы* посвящена перспективности применения модифицированных водородопроницаемых мембран для разделения изотопов водорода. А также практическому применению палладий-серебряных мембран, в установках по получению воды с пониженным содержанием дейтерия.

Во второй главе описаны физико-химические методы исследования, используемые в данной работе и методики получения и модифицирования палладий содержащих металлических мембран. *Первая часть главы* содержит информацию о методе электротермического и магнетронного напыления и их особенностях. *Во второй части главы* приведены методики модифицирования поверхности полученных мембран:

1. Осаждение мелкодисперсного палладия химическим восстановлением из водного раствора соли;
2. Электролитическое осаждение мелкодисперсного палладия из водного раствора H_2PdCl_4 ;
3. Магнетронное напыление субмикронной пленки платинового или палладиевого сплава Ренея с последующим диффузионным спеканием полученного материала и вытравливанием неактивного компонента из поверхности пленки.

Третья часть главы описывает методики для определения состава, свойств и исследования поверхности образцов, а также содержит информацию об использованном в работе оборудовании и исследуемых объектах. Для определения толщины напыляемых поверхностей использовали микроинтерферометр Линника МИИ-4М (ЛОМО). Изучение поверхностей материалов производилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7500F и на сканирующем зондовом микроскопе JEOL JSPM-5400. Химический состав полученных пленок исследовался методом микрорентгеноспектрального анализа на энергодисперсионной приставке INCA (Oxford) в составе сканирующего растрового микроскопа JEOL JSM-7500F.

В четвертой части главы приведена методика исследования водородопроницаемости мембран и принципиальная схема установки для исследования водородопроницаемости.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты по получению и исследованию палладий-серебряных пленок, модифицированию их поверхности и измерению водородопроницаемости мембран на их основе.

В первой части главы приведен способ получения составной мишени для магнетронного напыления сплавов металлов для чистых металлических компонентов, позволяющий напылять сплавы (например Pd – Ag) с точностью до $\pm 0,7\%$. Преимуществами напыления при помощи такой мишени являются: возможность использования чистых металлов – компонентов напыляемого сплава и, таким образом, отсутствие довольно трудоемкой стадии приготовления сплава, а также более простое изменение соотношения компонентов в сплаве.

Данные анализа показывают, что состав пленок в целом соответствует соотношению площадей компонентов в составной мишени. Увеличение содержания серебра в пленке по отношению к его содержанию в мишени, может объясняться меньшим значением энергии, требуемой для атомизации серебра по отношению к палладию. Построенный на основании

экспериментальных данных график (рис. 1) позволяет проводить выбор состава мишени для получения пленок заданного состава.

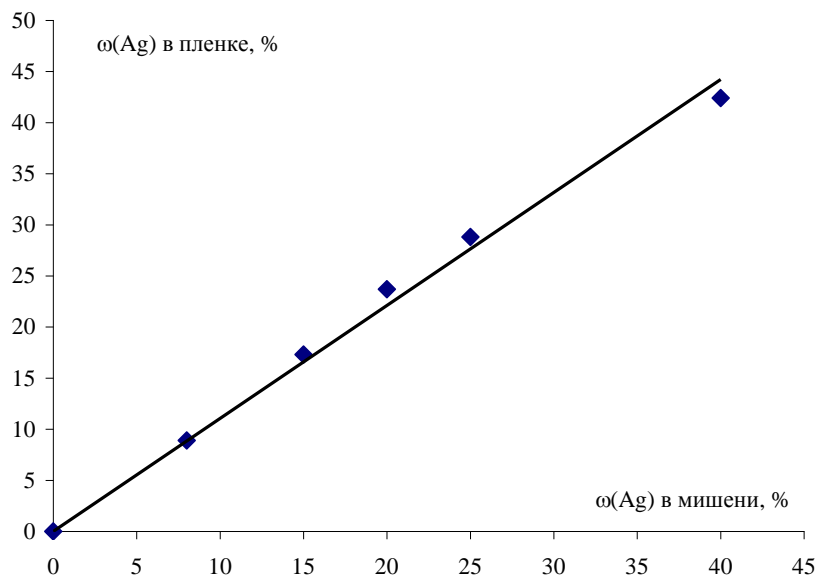


Рисунок 1 – Зависимость состава пленок от состава мишени

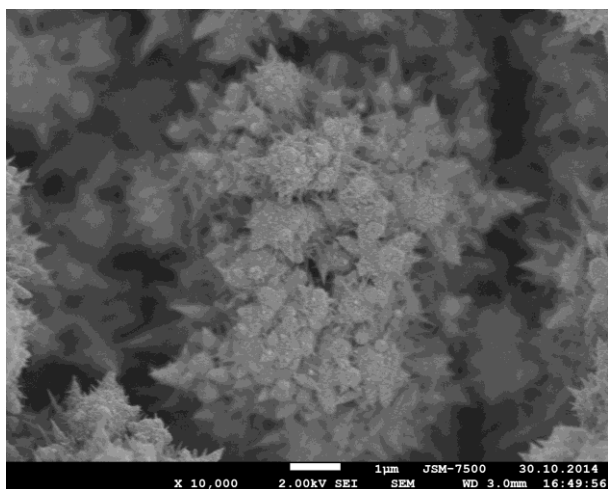
Для получения пленки с содержанием серебра 23 %, являющимся оптимальным по водородопроницаемости и механическим свойствам, использовали мишень с соотношением площадей $S(\text{Ag})/S(\text{Pd}) = 20,8/79,2$.

Во второй части главы представлены данные по модифицированию поверхности пленок различными методами. За основу был взят метод электролитического осаждения мелкодисперсного палладия из водного раствора H_2PdCl_4 , который проводили следующим образом. Поверхность пленки сплава 73 % Pd – 23 % Ag, закрепленной в держателе, промывали в 96 % этаноле, обезжировали кипячением в течение 30 мин в концентрированном 6 М растворе NaOH, а затем переносили для протравливания в 60 % раствор HNO_3 на 30 с, после чего сразу переносили в сосуд с проточной дистиллированной водой на 10 мин. Затем пленку на инертном держателе переносили в электролитическую ячейку для покрытия. В качестве токоподвода катода использовали массу держателя, выполненного из серебра чистотой 99,99 %. Контакт осуществлялся серебряной проволокой. Затем пленку палладий-серебряного сплава переносили в ячейку с 0,1 М HCl и анодно поляризовали при плотности тока 10-20 mA/cm^2 , используя

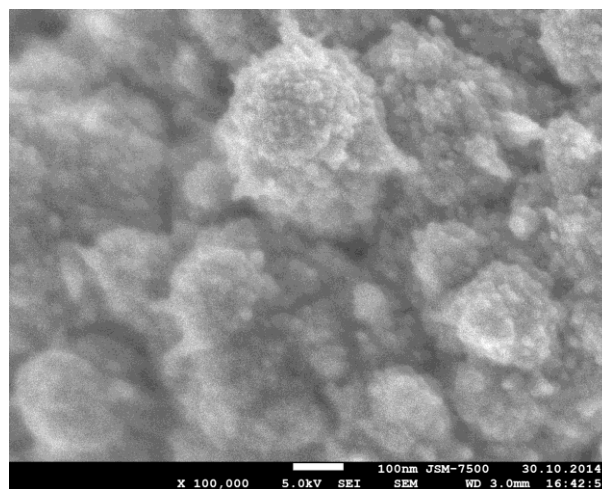
потенциостат-гальваностат Р-250I. Снова промывали бидистиллятом в ячейке, катодно поляризовали в 0,05 М H_2SO_4 при плотности тока 10-20 mA/cm^2 и после промывки бидистиллятом ячейку заполняли 2 % раствором H_2PdCl_4 . Осаждение черни проводили при плотности тока 2-6 mA/cm^2 в течение 1,5 часов. По окончании палладирования электрод промывали бидистиллятом и катодно поляризовали в 0,05 М H_2SO_4 . Полученные образцы хранили в бидистилляте в закрытом стеклянном сосуде с притертой крышкой.

Микрофотография поверхности пленок, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F приведена на рис. 2.

Средний диаметр сферической частицы палладия модифицирующего покрытия (палладиевой черни), определенный путем измерения размеров выборки 100 частиц составил 15 нм.



а)



б)

Рисунок 2 – Микрофотографии модифицированной поверхности палладий-серебряных пленок с увеличением в 10000 раз (а), 100000 раз (б)

В модели плотнейшей кубической упаковки шаров, при определенной нами, по данным сканирующей зондовой микроскопии на приборе JEOL JSPM 5400 (рис. 3), средней толщине модифицирующего покрытия 3,6 мкм фактор шероховатости составил $5,33 \cdot 10^2$.

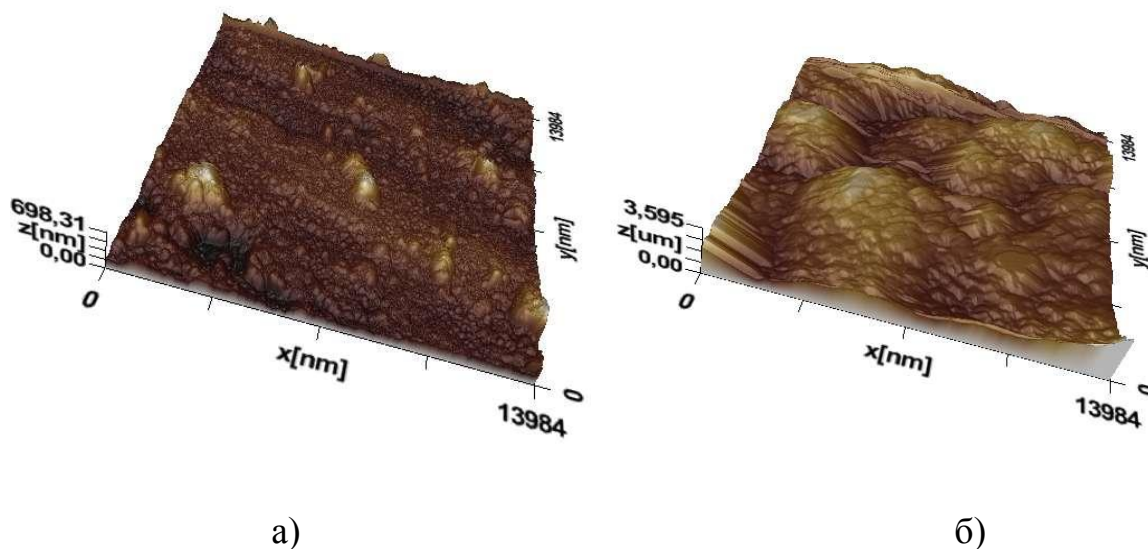


Рисунок 3 – Топография поверхности образцов палладий-серебряных пленок с гладкой (а) и модифицированной (б) поверхностью

Профиль поверхности образца модифицированной палладий-серебряной пленки, полученный с помощью зондового микроскопа JEOL JSPM-5400, приведен на рис. 4.

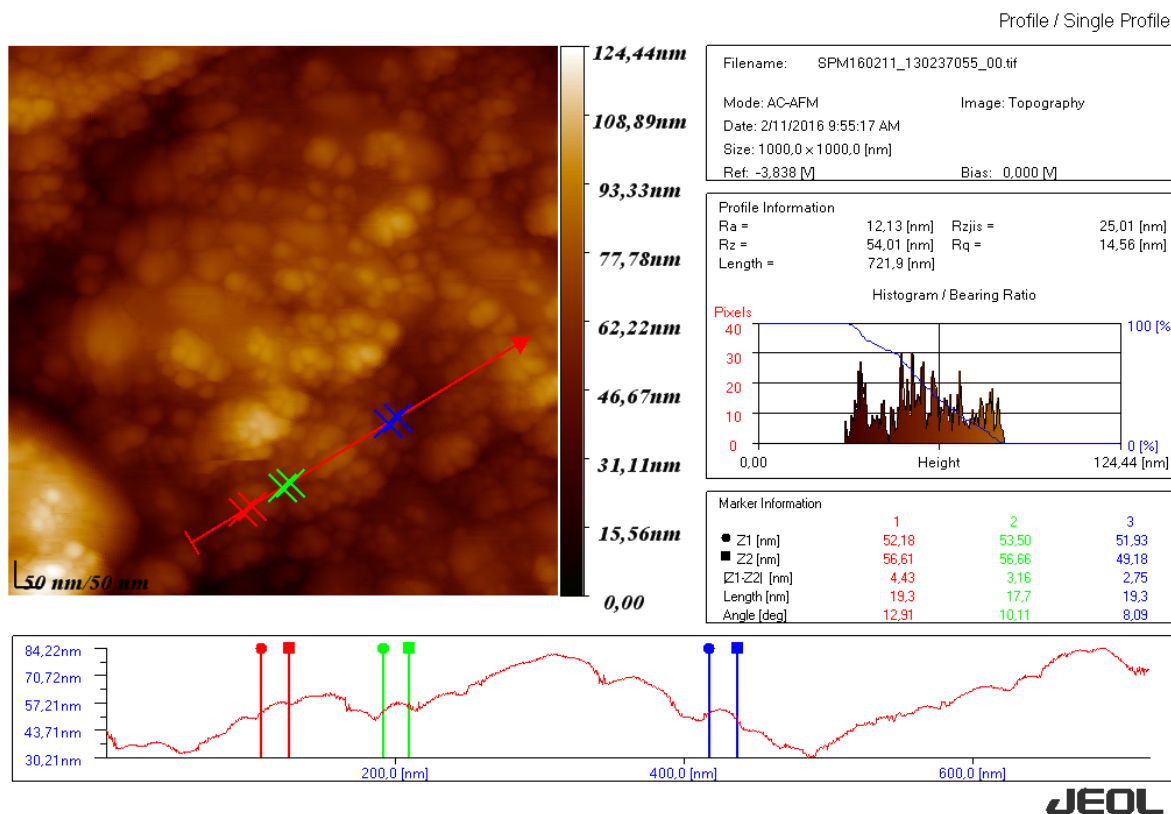
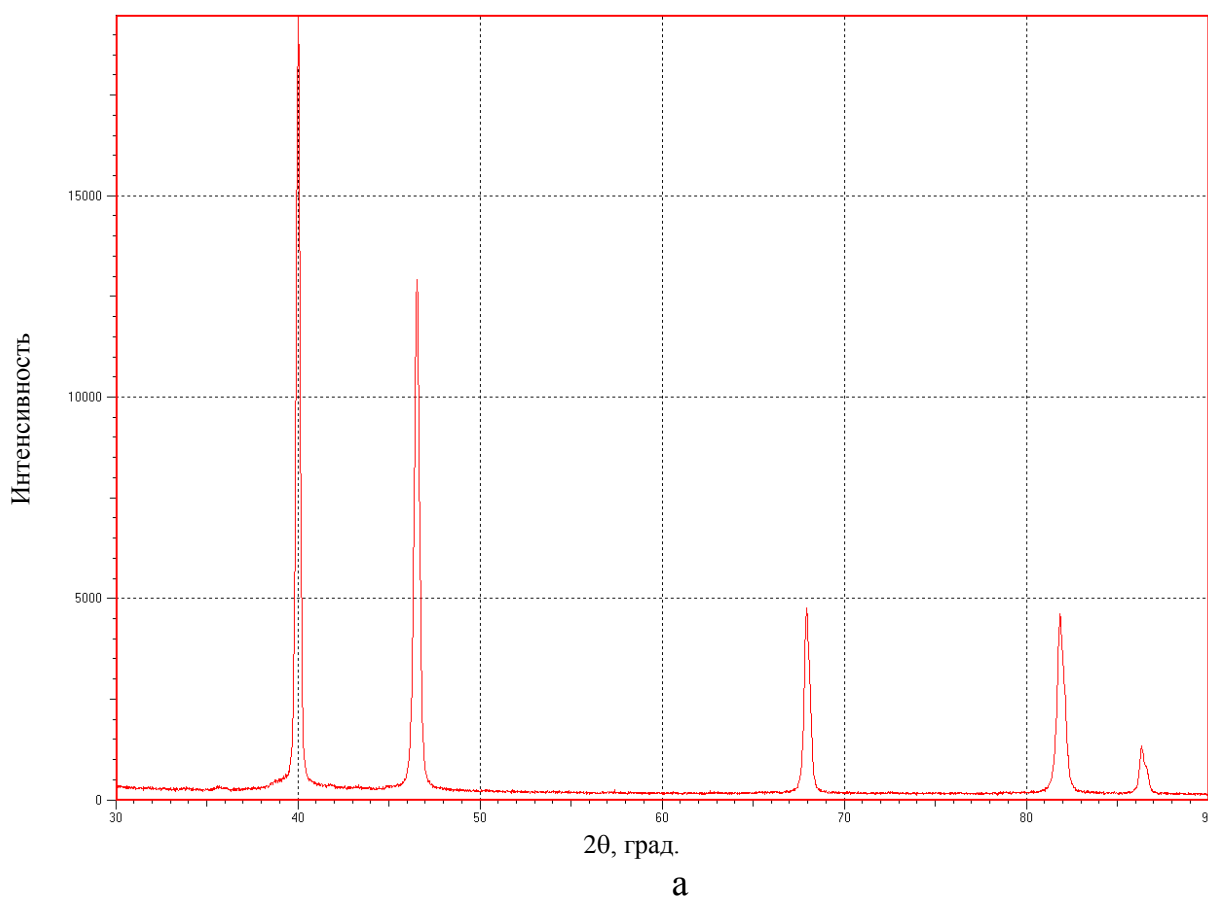
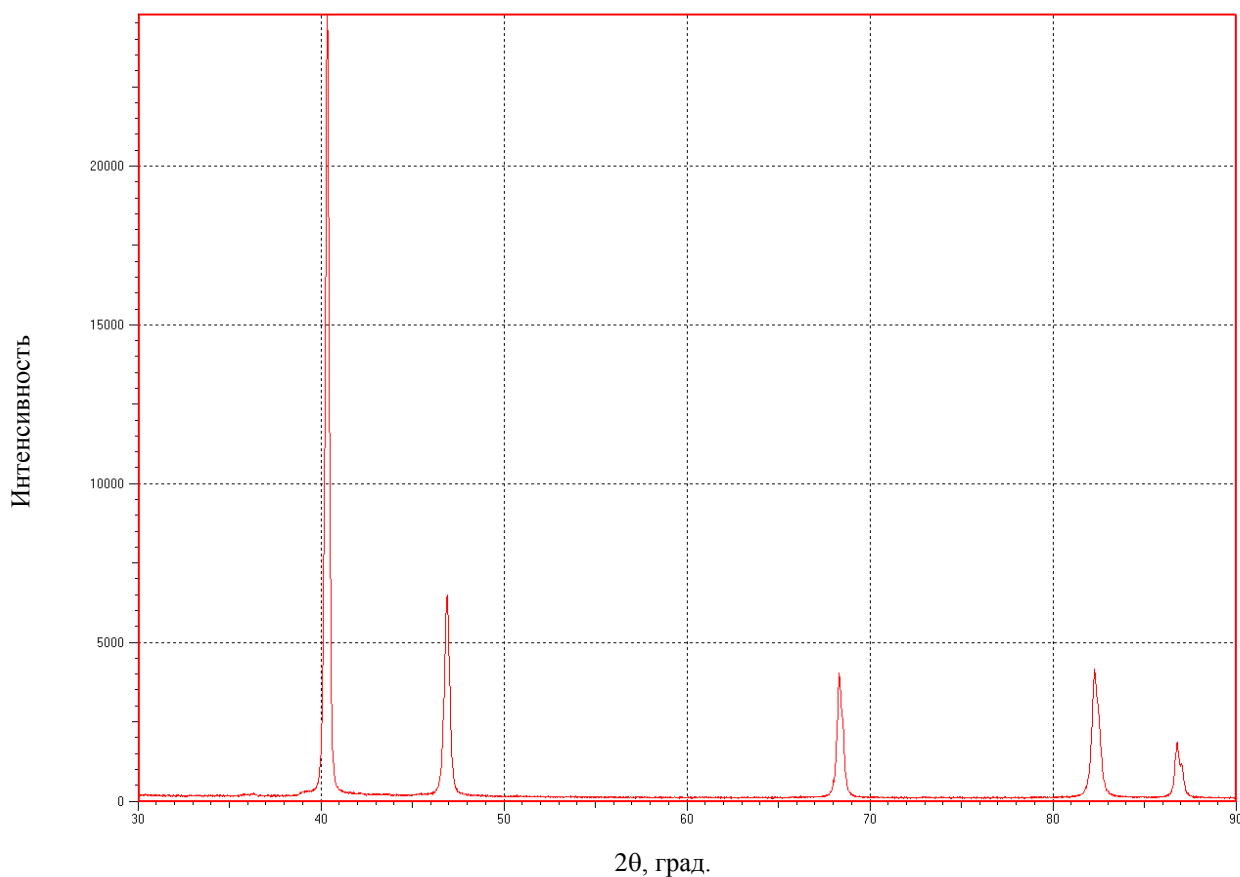


Рисунок 4 – Профиль поверхности образца модифицированной палладий-серебряной пленки

По данным рентгенофазового анализа (рис. 5) установлено наличие в исследуемых образцах только α -фазы твердого раствора (параметр решетки $3,896 \pm 0,002 \text{ \AA}$ и $3,900 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для образцов до и после пропускания через них водорода соответственно, для β -фазы $a = 4,04 \text{ \AA}$), и отсутствие β -фазы, ответственной за разрушение мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода.

Таким образом, полученные пленки, способные пропускать водород при низких температурах, устойчивы к длительному использованию при температуре $20-90 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $0,1-0,6 \text{ МПа}$.





б

Рисунок 5 – Рентгеновская дифрактограмма фольги из палладия с модифицированной поверхностью: а – до пропускания водорода, б – после пропускания водорода (100 циклов)

В третьей части главы представлены данные по измерению водородопроницаемости полученных мембран.

На рис. 6 изображены данные по измерению водородопроницаемости для чистого палладия (а), палладий-серебряной фольги без покрытия (б) и с модифицированной поверхностью (в).

Из рисунка видно, что водородопроницаемость модифицированной палладий-серебряной мембраны при комнатной температуре значительно выше, чем у палладий содержащих мембран с гладкой поверхностью, что позволит использовать эти мембраны в качестве сплошного анода водородно-кислородного топливного элемента.

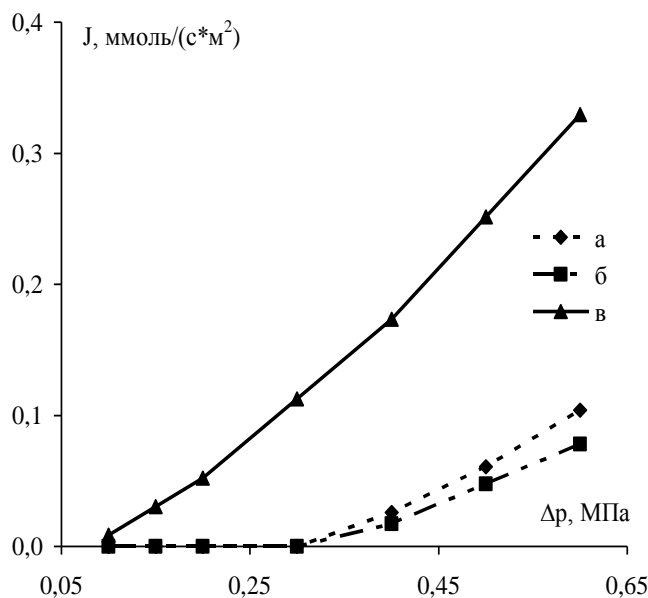


Рисунок 6. Зависимость плотности потока (отношение потока водорода к площади образца) от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны

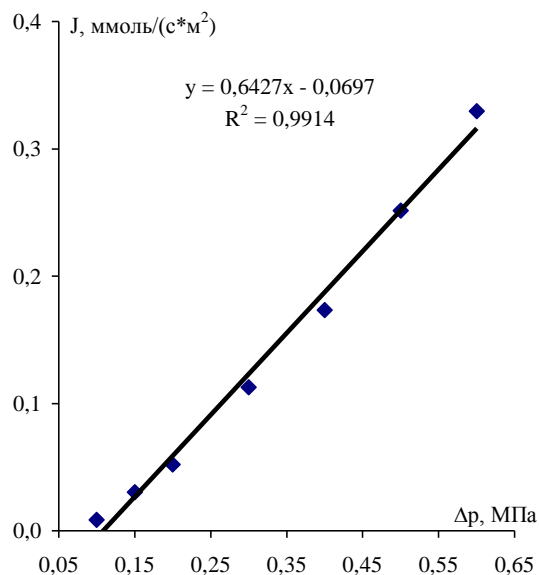


Рисунок 7. Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны

Модифицирование поверхности приводит к значительным изменениям в кинетических характеристиках процесса хемосорбции водорода на поверхности палладия, что связано с коэффициентом прилипания, выражающего вероятность того, что конкретная молекула прилипнет к поверхности. Его величина зависит от состояния поверхности металла, в том числе от ее шероховатости – отношения действительной площади поверхности к ее геометрической площади $\sigma_s = S/S_0$.

При модифицировании поверхности пленки происходит увеличение действительной площади поверхности, что приводит к значительному увеличению коэффициента прилипания и, соответственно, скорости процесса водородопроницаемости.

Из рис. 7 видно, что зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны с модифицированной поверхностью хорошо аппроксимируется линией 1 порядка, что согласно

литературным данным свидетельствует о том, что скорость проникновения водорода лимитируется диссоциацией водорода на поверхности.

На рис. 8 представлена зависимость плотности потока водорода через палладий-серебрянную мембрану (Pd-Ag 23%) с электрохимически модифицированной поверхностью от температуры, на основании которой с использованием уравнения Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

$$\ln(k) = \ln(A) - E_A \frac{1}{RT},$$

$$-R \ln(k) = E_A \cdot \frac{1}{T} - \frac{\ln(A)}{R}.$$

по зависимости $\ln(k)-1/T$ (рис. 9) был проведен расчет энергии активации процесса, которая составила $47,9 \pm 3,4$ кДж/моль.

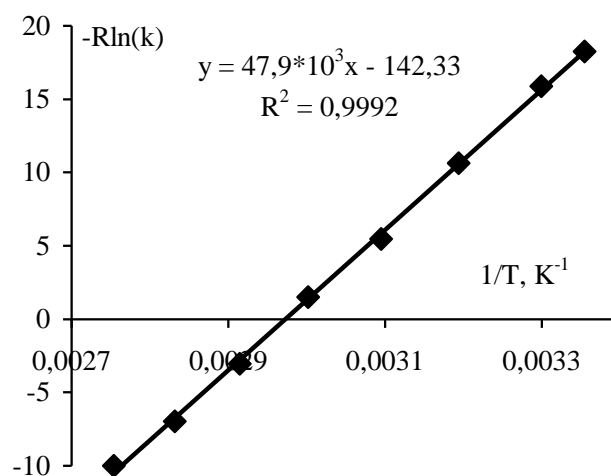
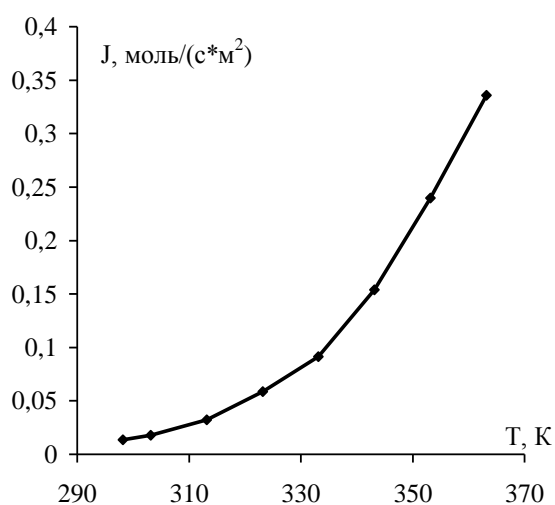


Рис. 8. Зависимость скорости прохождения водорода через палладий-серебрянную мембрану от температуры

Рис. 9. Зависимость $R \ln(k)$ от $1/T$ для процесса переноса водорода через палладий-серебрянную мембрану

Поскольку процесс водородопроницаемости состоит из нескольких стадий, это значение является эффективной энергией активации – функцией энергий активации отдельных стадий и соответствует характеристике лимитирующей стадии. Значение $47,9 \pm 3,4$ кДж/моль значительно превышает значение энергии активации для процесса диффузии водорода через палладий,

составляющее по данным разных исследований 22-30 кДж/моль, что является подтверждением того, что лимитирующей стадией процесса транспорта водорода через мембрану является стадия хемосорбции.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены устойчивые к длительному использованию палладий-серебряные пленки, способные пропускать водород при температуре 25-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа.
2. Использование составной мишени с соотношением площадей $S(\text{Ag})/S(\text{Pd}) = 20,8/79,2$, позволяет методом магнетронного напыления получить оптимальные по механическим и физико-химическим свойствам палладий-серебряные пленки (23 % Ag).
3. Обнаружено резкое увеличение водородопроницаемости (до 60 раз) модифицированной мембраны по сравнению с гладкой при избыточном давлении до 0,3 МПа при температуре 298 К.
4. Параметры решетки палладий-серебряных пленок, указывают на отсутствие β -фазы, обуславливающей устойчивость пленки к дилатации и возможность длительного использования при температуре 20-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа.
5. Плотность потока линейно зависит от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны с модифицированной поверхностью, что свидетельствует о том, что скорость проникновения водорода лимитируется диссоциацией водорода на входной поверхности мембраны.
6. Экспериментально найденное значение энергии активации процесса водородопроницаемости, составившее $47,9 \pm 3,4$ кДж/моль, подтверждает, что хемосорбция является лимитирующей стадией процесса транспорта водорода через мембрану.

Результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Петриев, И.С. Модифицирование поверхности водородопроницаемой палладий-серебряной мембраны / **И.С. Петриев**, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, В.А. Исаев, Г.Ф. Копытов // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т.80. – №6. – С. 691–693. (из перечня ВАК)
2. Петриев, И.С. Водородопроницаемая палладий-серебряная пластина с модифицированной поверхностью / **И.С.Петриев**, В.Ю.Фролов, С.Н.Болотин, М.Г. Барышев, Г.Ф. Копытов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – № 8. – С. 12–16. (из перечня ВАК)
3. Барышев, М.Г. Применение методов электротермического и магнетронного напыления для создания водородопроницаемых металлических катализаторов / М.Г. Барышев, С.Н. Болотин, **И.С. Петриев**, В.Ю. Фролов, С.С. Джимаков // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2014. – № 2. – С. 20–24. (из перечня ВАК)
4. Барышев, М.Г. Способы получения воды с пониженным содержанием дейтерия / М.Г. Барышев, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, С.С. Джимаков, А.А. Пикула, М.А. Долгов, Д.И. Шашков, **И.С. Петриев** // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2013. – № 1. – С.13–17. (из перечня ВАК)
5. Фролов, В.Ю. Мишень для магнетронного напыления металлических сплавов / В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, С.С. Джимаков, Л.В. Ломакина, С.Н. Болотин, **И.С. Петриев**, А.А. Пикула // Патент на полезную модель RU 143793.
6. Фролов, В.Ю. Способ получения воды с пониженным содержанием дейтерия / В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, С.С. Джимаков, Л.В. Ломакина, С.Н. Болотин, **И.С. Петриев** // Патент на изобретение № RU 2521627.
7. Фролов, В.Ю. Линия по получению воды с пониженным содержанием дейтерия / В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, С.С. Джимаков, Л.В. Ломакина, С.Н. Болотин, **И.С. Петриев** // Патент на полезную модель № RU 128127.

8. Фролов, В.Ю. Линия электролитического получения воды с пониженным содержанием дейтерия / В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, С.С. Джимаков, Л.В. Ломакина, С.Н. Болотин, **И.С. Петриев** // Патент на полезную модель № RU 134442.
9. Петриев, И.С. Применение метода электротермического напыления для получения водородопроницаемых палладий содержащих катализаторов / **И.С. Петриев**, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, Д.В. Малюк // Международная научно-практическая конференция «Научное пространство Европы». – Варшава. – 2014. – С. 93–96.
10. Петриев, И.С. Модифицирование поверхности палладий-серебряной водородопроницаемой мембраны / **И.С. Петриев**, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов // XVII Международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие: физико-математические и технические науки». – Москва. – 2015. – С. 125–126.
11. Петриев, И.С. Разработка метода модифицирования газовой и электролитной стороны поверхности водородопроницаемого водородного электрода / **И.С. Петриев**, М.Г. Барышев, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов // XXX Международная научно-практическая конференция «Естественные и математические науки в современном мире». – Новосибирск. – 2015 – С. 163–168.
12. Петриев, И.С. Модифицирование поверхности водородопроницаемой палладий-серебряной мембраны / **И.С. Петриев**, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, В.А. Исаев, Г.Ф. Копытов // Пятый Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP & PT). – г. Нальчик – г. Грозный – г. Ростов-на-Дону – п. Южный. – 2015. – С. 178–180.
13. Петриев, И.С. Лимитирующая стадия проникновения водорода через палладий-серебряную мембрану / **И.С. Петриев**, С. Н. Болотин, В.Ю. Фролов // Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы

физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий». – Краснодар. – 2015. – С. 171–173.

14. Болотин, С. Н. Влияние температуры на водородопроницаемость палладий-серебряной мембраны с модифицированной поверхностью / С. Н. Болотин, **И.С. Петриев**, В.Ю. Фролов // Международная научно-практическая конференция «Наука сегодня: проблемы и пути решения». – Вологда. – 2016. – С. 8–10.